




**Electrophotographic light-sensitive hydrazone materials**

**Patent number:** DE3208866  
**Publication date:** 1982-09-30  
**Inventor:** HORIE SEIJI (JP); NAKANO JUNJI (JP); SATO HIDEO (JP)  
**Applicant:** FUJI PHOTO FILM CO LTD (JP)  
**Classification:**  
**- international:** C07D277/82; C07D417/12; G03G5/06; G03G5/09; C07D277/00; C07D417/00; G03G5/04; G03G5/06; (IPC1-7): G03G5/07  
**- european:** C07D277/82; C07D417/12; G03G5/06D2D4; G03G5/06D4D; G03G5/09  
**Application number:** DE19823208866 19820311  
**Priority number(s):** JP19810033832 19810311

**Also published as:**

 US4423130 (A1)  
 JP57148749 (A)  
 GB2097946 (A)

**Report a data error here**

Abstract not available for DE3208866  
Abstract of correspondent: **US4423130**

In an electrophotographic light-sensitive material having on a conductive support a light-sensitive layer composed of a charge generating material and a charge transporting material. A hydrazone compound is used as the charge transporting material for providing the light sensitive layer having high sensitivity and less residual surface potential. The light-sensitive layer is stable to oxidation by ozone generated by corona discharging as well as to heat and light, results in less dark decay of the surface potential. Furthermore, the layer shows less deviation in residual potential and sensitivity due to repeated use.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide





DEUTSCHES

PATENTAMT

②① Aktenzeichen:

P 32 08 866.3

②② Anmeldetag:

11. 3. 82

④③ Offenlegungstag:

30. 9. 82

DE 3208866 A 1

③⑩ Unionspriorität: ③② ③③ ③①

11.03.81 JP P33832-81

⑦② Erfinder:

Horie, Seiji; Nakano, Junji; Sato, Hideo, Asaka, Saitama, JP

⑦① Anmelder:

Fuji Photo Film Co., Ltd., Minami-Ashigara, Kanagawa, JP

⑦④ Vertreter:

Kohler, M., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Gernhardt, C.,  
Dipl.-Ing., 8000 München; Glaeser, J., Dipl.-Ing., Pat.-Anw.,  
2000 Hamburg

⑤④ Elektrophotographische lichtempfindliche Materialien

Gemäß der Erfindung wird ein elektrophotographisches lichtempfindliches Material angegeben, das auf einem leitenden Träger eine aus einem Ladungserzeugungsmaterial und einem Ladungsübertragungsmaterial aufgebaute lichtempfindliche Schicht aufweist. Eine Hydrazonverbindung wird als Ladungsübertragungsmaterial verwendet, um die lichtempfindliche Schicht mit hoher Empfindlichkeit und geringem Oberflächenrestpotential zu ergeben. Die lichtempfindliche Schicht ist sowohl gegenüber der bei der Koronaentladung erzeugten Oxidation durch Ozon als auch gegenüber Wärme und Licht beständig, woraus sich ein geringer Dunkelabfall des Oberflächenpotentials ergibt. Ferner zeigt die Schicht eine geringere Abweichung des Restpotentials und der Empfindlichkeit bei wiederholtem Gebrauch. (32 08 866)

DE 3208866 A 1



3208866

WIEGAND NIEMANN  
KOHLER GERNHARDT GLAESER

PATENTANWÄLTE  
European Patent Attorneys

MÜNCHEN  
DR. E. WIEGAND†  
(1932-1980)  
DR. M. KOHLER  
DIPL.-ING. C. GERNHARDT

HAMBURG  
DIPL.-ING. J. GLAESER

DIPL.-ING. W. NIEMANN  
OF COUNSEL

TELEFON: 089-55 54 76/7  
TELEGRAMME: KARPATENT  
TELEX: 529068 KARP D

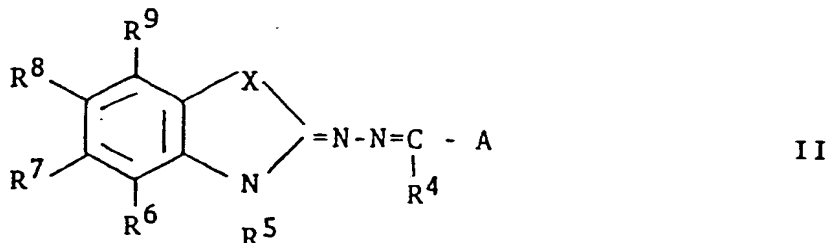
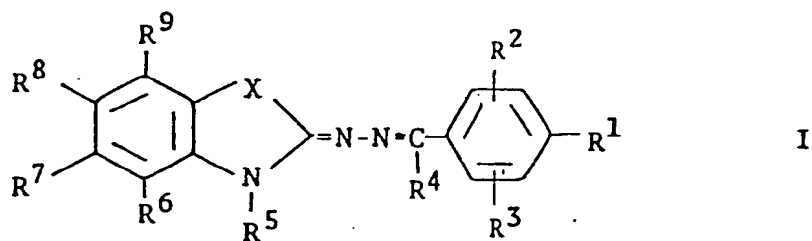
D-8000 MÜNCHEN 2  
HERZOG-WILHELM-STR. 16

11. März 1982

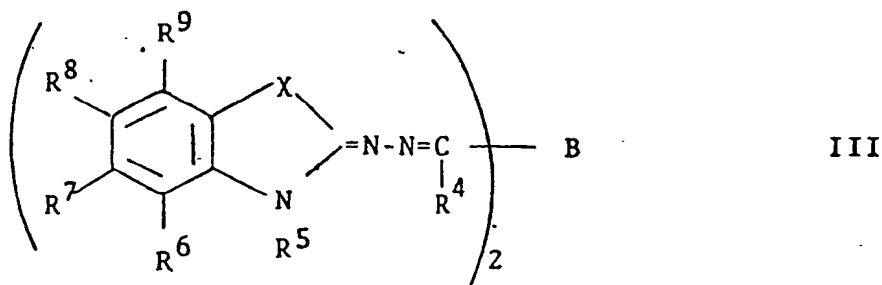
W. 44 159/82 - Ko/Hi

Patentansprüche

- ①. Elektrophotographisches lichtempfindliches Material, bestehend aus einem leitenden Träger mit einer darauf ausgebildeten lichtempfindlichen Schicht, dadurch gekennzeichnet, daß diese Schicht eine Verbindung aus der Gruppe von Verbindungen entsprechend den folgenden allgemeinen Formeln I, II oder III:





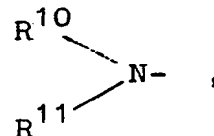


enthält, worin

X ein Sauerstoffatom, ein Schwefelatom, ein Selenatom, eine Iminogruppe, eine substituierte Iminogruppe, eine Methylengruppe oder eine substituierte Methylengruppe,

5

$R^1$  eine Alkoxygruppe, eine Aralkyloxygruppe oder eine substituierte Aminogruppe entsprechend



10 worin  $R^{10}$  und  $R^{11}$  unabhängig voneinander eine Alkylgruppe, eine substituierte Alkylgruppe, eine Phenylgruppe, eine substituierte Phenylgruppe oder zur Bildung eines heterocyclischen Ringes mit dem Gehalt eines Stickstoffatoms fähige Gruppen darstellen,

15  $R^2$  und  $R^3$  unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Alkylgruppe oder eine niedere Alkoxygruppe,

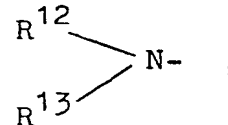
$R^4$  ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe, eine Phenylgruppe oder eine substituierte Phenylgruppe,

20  $R^5$  eine Alkylgruppe oder eine substituierte Alkylgruppe,

$R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  und  $R^9$  unabhängig voneinander eine Alkylgruppe, eine substituierte Alkylgruppe, eine Phenylgruppe, eine substituierte Phenylgruppe, eine Alkoxygruppe, eine



substituierte Alkoxygruppe, eine Aralkyloxygruppe, eine substituierte Aralkyloxygruppe, ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder eine Aminogruppe entsprechend

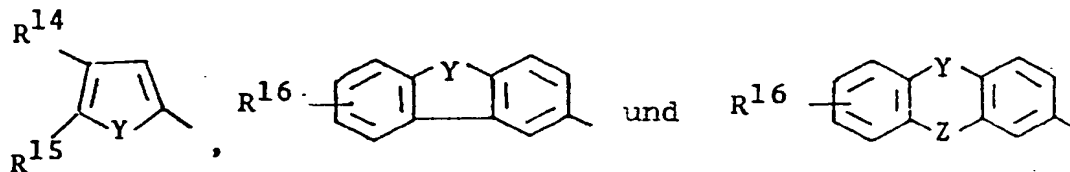


5

worin  $R^{12}$  und  $R^{13}$  die gleichen Bedeutungen wie die durch  $R^{10}$  und  $R^{11}$  angegebenen Gruppen besitzen, oder einen kondensierten Kohlenstoffring oder kondensierten heterocyclischen Ring durch Vereinigung bilden,

10

A einen monocyclischen heterocyclischen 5-gliedrigen Ring, einen kondensierten 5-gliedrigen heterocyclischen Ring oder einen kondensierten heterocyclischen 6-gliedrigen Ring entsprechend den folgenden Formeln



15

worin  $Y$  und  $Z$  unabhängig voneinander ein Schwefelatom, ein Sauerstoffatom oder eine Gruppe  $N-R^{17}$ , in der  $R^{17}$  eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen angibt, darstellen,  $R^{14}$  und  $R^{15}$  zur Bildung eines Benzolringes oder eines Naphthalinringes durch Vereinigung fähige Gruppen und  $R^{16}$  ein Wasserstoffatom, eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe, Alkoxygruppe, Aryloxygruppe, Acylgruppe, Alkoxycarbonylgruppe, Aryloxycarbonylgruppe, Halogenatom, Monoalkylaminogruppe, Dialkylaminogruppe, Amidgruppe oder Nitrogruppe und

20

B eine Arylgruppe oder eine substituierte Arylgruppe bedeuten.

25



2. Elektrophotographisches lichtempfindliches Material nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n - z e i c h n e t , daß die lichtempfindliche Schicht weiterhin ein Ladungserzeugungsmaterial enthält.

5 3. Elektrophotographisches lichtempfindliches Material nach Anspruch 2, d a d u r c h g e k e n n - z e i c h n e t , daß die lichtempfindliche Schicht einen hochmolekularen Binder enthält.

10 4. Elektrophotographisches lichtempfindliches Material nach Anspruch 1 bis 3, d a d u r c h g e - k e n n z e i c h n e t , daß die lichtempfindliche Schicht aus einer Ladungstransportschicht mit dem Gehalt mindestens einer der Verbindungen der allgemeinen Formeln I, II und III aufgebaut ist und weiterhin darin  
15 dispergierte Feinteilchen des Ladungserzeugungsmaterials enthält.

5. Elektrophotographisches lichtempfindliches Material nach Anspruch 1 bis 3, d a d u r c h g e - k e n n z e i c h n e t , daß die lichtempfindliche  
20 Schicht aus einer Ladungserzeugungsschicht, die ein Ladungserzeugungsmaterial als Hauptkomponente enthält, und einer Ladungstransportschicht, die eine Verbindung der allgemeinen Formeln I, II und III enthält, aufgebaut ist.

6. Elektrophotographisches lichtempfindliches Material nach Anspruch 5, d a d u r c h g e k e n n - z e i c h n e t , daß die Ladungserzeugungsschicht auf der Ladungstransportschicht angebracht ist.

7. Elektrophotographisches lichtempfindliches Material nach Anspruch 5, d a d u r c h g e k e n n - z e i c h n e t , daß die Ladungstransportschicht auf  
30 der Ladungserzeugungsschicht angebracht ist.



8. Elektrophotographisches lichtempfindliches Material nach Anspruch 1 bis 3, d a d u r c h g e -  
k e n n z e i c h n e t , daß die Menge des hochmolekula-  
ren Binders 0,8 bis 4 Gewichtsteile auf einen Gewichts-  
5 teil der Verbindung der allgemeinen Formeln I, II oder  
III beträgt.

9. Elektrophotographisches lichtempfindliches Ma-  
terial nach Anspruch 5, d a d u r c h g e k e n n -  
z e i c h n e t , daß eine Zwischenschicht zwischen dem  
10 leitenden Träger und der lichtempfindlichen Schicht aus-  
gebildet ist.



3208866

WIEGAND NIEMANN  
KOHLER GERNHARDT GLAESER

PATENTANWÄLTE  
European Patent Attorneys

MÜNCHEN  
DR. E. WIEGAND†  
(1932-1980)  
DR. M. KOHLER  
DIPL.-ING. C. GERNHARDT

HAMBURG  
DIPL.-ING. J. GLAESER

DIPL.-ING. W. NIEMANN  
OF COUNSEL

TELEFON: 089-55 54 76/7  
TELEGRAMME: KARPATENT  
TELEX: 529068 KARP D

D-8000 MÜNCHEN 2  
HERZOG-WILHELM-STR. 16

W. 44 159/82 - Ko/Hi

11. März 1982

Fuji Photo Film Co., Ltd.  
Minami Ashigara-Shi, Kanagawa, Japan

Elektrophotographische lichtempfindliche Materialien



Die Erfindung betrifft ein elektrophotographisches lichtempfindliches Material, insbesondere ein elektrophotographisches lichtempfindliches Material mit einer Schicht, die ein neues Ladungstransportmaterial enthält.

- 5        Der Ladungstransport bei elektrophotographischen lichtempfindlichen Materialien umfaßt die Stufen von
- (1) Ausbildung einer elektrischen Ladung durch Belichtung und
  - (2) Transport der elektrischen Ladung.
- 10       Eine lichtempfindliche Selenplatte stellt ein Beispiel für ein Material zur Ausführung der Stufen (1) und (2) dar. Die Stufen (1) und (2) können auch durch unterschiedliche Materialien ausgeführt werden, beispielsweise
- 15       vinylcarbazol. Systeme, bei denen die Stufen (1) und (2) unter Anwendung unterschiedlicher Materialien ausgeführt werden, sind insofern vorteilhaft, als der Bereich der für die lichtempfindlichen Materialien verwendeten Auswahl der Materialien erweitert werden kann. Infolgedessen
- 20       werden die elektrophotographischen Eigenschaften wie Empfindlichkeit der lichtempfindlichen Materialien, Aufnahme-potential der lichtempfindlichen Materialien u. dgl. verbessert. Ferner können die zur Herstellung von lichtempfindlichen Überzügen oder Schichten geeigneten Materialien
- 25       innerhalb eines weiten Bereiches gewählt werden.

- Beispiele für photoleitfähige Materialien für lichtempfindliche Materialien, wie sie üblicherweise in elektrophotographischen Systemen verwendet werden, umfassen anorganische Materialien wie Selen, Cadmiumsulfid und
- 30       Zinkoxid.



In der US-PS 2 297 691 ist ein elektrophotographisches Material beschrieben, das aus einem Träger mit einem darauf befindlichen Überzug aus einem Material aufgebaut ist, welches Isoliereigenschaften im Dunkeln zeigt und seinen elektrischen Widerstand entsprechend der aufgestrahlten Menge an Licht während der bildweisen Belichtung ändert. Nachdem es während eines geeigneten Zeitraumes einer Dunkeladaption unterworfen wurde, wird das photoleitfähige Material im allgemeinen auf der Oberfläche im Dunkeln einheitlich aufgeladen. Dann wird das photoleitende Material bildweise an ein Muster der Lichtbestrahlung ausgesetzt. Die Belichtung verringert die Oberflächenladung entsprechend der in den verschiedenen Teilen des Musters aus der Lichtbestrahlung enthaltenen relativen Energie. Die auf der Oberfläche der Schicht aus dem photoleitenden Material (lichtempfindliche Schicht) verbleibende Oberflächenladung oder das dabei auf der Oberfläche gebildete elektrostatische latente Bild wird in ein sichtbares Bild umgewandelt, indem die Oberfläche desselben mit einem geeigneten elektroskopischen Material, nämlich einem Toner, kontaktiert wird. Der Toner kann auf die Oberfläche der lichtempfindlichen Schicht entsprechend dem Ladungsmuster sowohl in dem in einer isolierenden Flüssigkeit enthaltenen Zustand als auch in dem in einem trockenen Träger enthaltenen Zustand anhaften. Das in dieser Weise ausgebildete Tonerbild kann durch bekannte Maßnahmen wie Erhitzen, Druck oder Lösungsmitteldämpfe fixiert werden. Der Toner kann alternativ auch auf einen sekundären Träger, beispielsweise Papier, Film u. dgl., übertragen werden und dann fixiert werden. Das vorstehende elektrostatische latente Bild kann auf einen sekundären Träger übertragen und entwickelt werden. Das elektrophotographische Verfahren ist ein Bildausbildungsverfahren, welches die Ausbildung der Bilder in der vorstehend geschilderten Weise umfaßt.



Die bei diesen elektrophotographischen Verfahren eingesetzten lichtempfindlichen Materialien müssen die folgenden grundlegenden Eigenschaften besitzen wie

1. das lichtempfindliche Material kann zu dem geeigneten elektrischen Potential im Dunkeln aufgeladen werden,
  2. es läßt höchstens eine geringe, auf der Oberfläche desselben aufgeladene elektrische Spannung im Dunkeln entweichen und
  3. es entlädt sich rasch bei der Bestrahlung mit Licht.
- Die allgemein für photoleitende Materialien eingesetzten anorganischen Materialien besitzen verschiedene Vorteile und verschiedene Nachteile. Selen, das in weitem Umfang zur Zeit verwendet wird, erfüllt zufriedenstellend die vorstehend abgehandelten Faktoren 1. bis 3. Jedoch sind dessen Herstellungskosten hoch und das Material hat eine schlechte Flexibilität, so daß es schwierig wird, ein Band aus diesem Material zu formen. Das Material muß mit großer Sorgfalt gehandhabt werden, da es gegenüber Wärme und mechanischem Schlag sehr empfindlich ist. Cadmiumsulfid und Zinkoxid werden gleichfalls als lichtempfindliche Materialien verwendet, die in einem Harzbinder dispergiert werden. Diese lichtempfindlichen Materialien sind jedoch in solchen Eigenschaften wie Glätte, Härte, Zugfestigkeit, Abriebsbeständigkeit u. dgl. schlecht.

- In letzter Zeit wurden zur Vermeidung der Nachteile der anorganischen Materialien verschiedene elektrophotographische lichtempfindliche Materialien unter Anwendung verschiedener organischer Materialien vorgeschlagen. Solche Materialien werden auch in der Praxis verwendet. Beispielsweise ist ein lichtempfindliches Material aus Poly-N-vinylcarbazol und 2,4,7-Trinitrofluoren-9-on bekannt (siehe US-PS 3 484 237), und ferner sind lichtempfindliche Materialien aus Poly-N-vinylcarbazol, sensibilisiert durch



5 einen Farbstoff der Pyryliumsalzreihe (japanische Patentveröffentlichung 25658/73), ein lichtempfindliches Material aus einem eutektischen Komplex aus einem Farbstoff und einem Harz als Hauptkomponenten (japanische Patentveröffentlichung 10735/72) u. dgl. bekannt.

Andere in letzter Zeit vorgeschlagene Materialien umfassen ein hochempfindliches elektrophotographisches lichtempfindliches Material, das aus einer Kombination eines eine elektrische Ladung bei der Einwirkung von  
10 Licht erzeugenden Materials, welches nachfolgend als Ladungserzeugungsmaterial bezeichnet wird, und eines zum Transport der in dieser Weise erzeugten Ladung fähigen Materials, das nachfolgend als Ladungstransportmaterial bezeichnet wird, aufgebaut ist. Beispielsweise beschreibt  
15 die US-PS 3 791 826 ein lichtempfindliches Material, das aus einer Ladungserzeugungsschicht und einer darauf ausgebildeten Ladungstransportschicht aufgebaut ist. Die US-PS 3 573 906 beschreibt ein lichtempfindliches Material, das einer Ladungstransportschicht und einer darauf ausge-  
20 bildeten Ladungserzeugungsschicht aufgebaut ist. Die US-PS 3 764 315 beschreibt ein lichtempfindliches Material mit einer lichtempfindlichen Schicht, welche durch Dispergierung eines Ladungserzeugungsmaterials in einem Ladungstransportmaterial ausgebildet wurde. In den lichtempfind-  
25 lichen Materialien dieser Art wurden zahlreiche brauchbare Ladungserzeugungsmaterialien vorgeschlagen. Jedoch sind bis jetzt keine für die Praxis wertvollen Ladungstransportmaterialien vorgeschlagen. Ein ausgezeichnetes Ladungstransportmaterial muß ausreichend das Licht der  
30 zur Erzeugung einer Ladung aus dem Ladungserzeugungsmaterial geeigneten Wellenlänge zu dem Ladungserzeugungsmaterial durchlassen. Das Material muß nach der Ladung ein ausreichendes Potential beibehalten und das Material muß



rasch die durch das Ladungserzeugungsmaterial erzeugte Ladung transportieren.

Infolge ausgedehnter Untersuchungen wurde nun gefunden, daß die durch die allgemeinen Formeln I, II oder  
5 III aufgeführten Hydrazonverbindungen tatsächlich wertvoll für praktische Anwendungen als Ladungstransportmaterialien für elektrophotographische lichtempfindliche Materialien sind.

Die durch die nachfolgende allgemeine Formel I angegebenen Hydrazonverbindungen sind keine neuen Verbindungen  
10 und es ist in der US-PS 3 765 884 angegeben, daß die Hydrazonmaterialien als photoleitende Materialien für die Elektrophotographie verwendet werden. Es ist jedoch darauf hinzuweisen, daß die durch die allgemeine Formel I  
15 aufgezeigten Verbindungen praktisch keine Funktion als photoleitende Materialien besitzen, sondern als Ladungstransportmaterialien im Rahmen der Erfindung wirken. Um als photoleitendes Material zu wirken, muß das Material durch Absorption von aufgestrahltem Licht erregt werden.  
20 Die durch die allgemeine Formel I angegebenen Verbindungen zeigen jedoch nur eine geringe Absorption im sichtbaren Bereich. Infolgedessen müssen die Verbindungen einen Sensibilisator für den praktischen Gebrauch enthalten. Ferner ist darauf hinzuweisen, daß die Empfindlichkeit der Verbindungen niedrig ist, selbst wenn die Verbindungen zusammen mit Sensibilisatoren verwendet werden.  
25 Falls andererseits jedoch die Verbindungen der allgemeinen Formel I für lichtempfindliche Materialien in Kombination mit Ladungserzeugungsmaterialien verwendet werden, weisen sie eine hohe Empfindlichkeit auf, die aufgrund  
30 der üblichen technischen Kenntnis niemals vermutet werden konnte.



Beispiele für die Anwendung von Hydrazonverbindungen als elektrophotographische lichtempfindliche Materialien sind in den US-PS 3 717 462 und 4 150 987, den japanischen Patentveröffentlichungen 52063/80, 52064/80 u. dgl. gegeben. In diesen Beispielen werden jedoch kondensierte polycyclische Materialien oder N-Alkylaminosubstitutionsprodukte verwendet, so daß diese lichtempfindlichen Materialien den Fehler einer niedrigen Oxidationsbeständigkeit gegenüber dem bei der Koronaentladung ausgebildeten Ozon, eine niedrige Stabilität gegenüber Licht und Wärme, einen größeren Dunkelabfall u. dgl. besitzen. Diese Nachteile sind fatal schlechter als bei den vorstehend geschilderten üblichen lichtempfindlichen Materialien.

Im Rahmen der Erfindung wurde vorhergehend festgestellt, daß elektrophotographische lichtempfindliche Materialien mit lichtempfindlichen Schichten, welche N-Arylaminosubstitutionsverbindungen enthalten, diese von den üblichen lichtempfindlichen Materialien gezeigten Fehler gut überwinden. Außerdem besaßen sie eine hohe Empfindlichkeit, ein niedriges Restpotential, welches Schleier verursacht, und besaßen eine geringe Abweichung von Restpotential und Empfindlichkeit bei wiederholtem Gebrauch und waren von ausgezeichneter Dauerhaftigkeit. Diesen Gegenstand behandeln die japanischen Patentanmeldungen 85495/80 und 180148/80.

Gemäß der vorliegenden Erfindung ergeben sich elektrophotographische lichtempfindliche Materialien mit ausgezeichneten Eigenschaften wie in den vorstehenden japanischen Patentanmeldungen 85495/80 und 180148/80 unter Anwendung von Hydrazonderivaten mit neuen Strukturen.



Eine Aufgabe der Erfindung besteht in einem elektrophotographischen lichtempfindlichen Material mit einer elektrophotographischen lichtempfindlichen Schicht, die ein neues Ladungstransportmaterial enthält.

5        Eine weitere Aufgabe der Erfindung besteht in einem elektrophotographischen lichtempfindlichen Material mit einer elektrophotographischen lichtempfindlichen Schicht mit einer hohen Empfindlichkeit, die ein niedrigeres Restpotential ergibt.

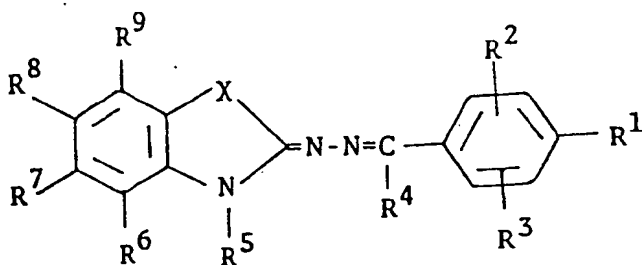
10       Eine weitere Aufgabe der Erfindung besteht in einem elektrophotographischen lichtempfindlichen Material mit einer stabilen elektrophotographischen lichtempfindlichen Schicht, welche eine hohe Stabilität gegen Oxidation durch das bei der Koronaentladung gebildete Ozon, Licht und Wärme besitzt, die einen geringeren Dunkelabfall des Oberflächenpotentials verursacht, die eine geringere Erhöhung und Abweichung des Restpotentials bei wiederholtem Gebrauch zeigt und eine geringere Abweichung der Empfindlichkeit besitzt.

20       Eine weitere Aufgabe der Erfindung besteht in einem elektrophotographischen lichtempfindlichen Material mit einer elektrophotographischen lichtempfindlichen Schicht, die ein Ladungstransportmaterial enthält, welche unter Anwendung eines Rohmaterials mit geringer oder keiner Toxizität hergestellt werden kann. Das erhaltene photographische lichtempfindliche Material mit geringer oder keiner Elektrotoxizität ist deshalb sicher sowohl bei der Handhabung als auch bei der Abfallbeseitigung desselben.

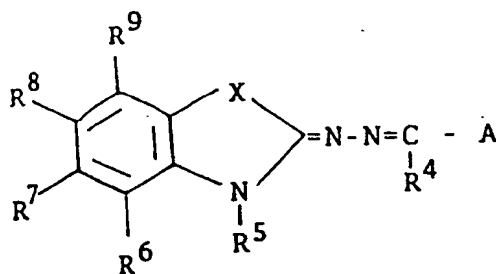
30       Eine weitere Aufgabe der Erfindung besteht in einer stabilen Ladungstransportschicht, die eine hohe Filmfestigkeit besitzt, von ausgezeichneter Homogenität ist und eine



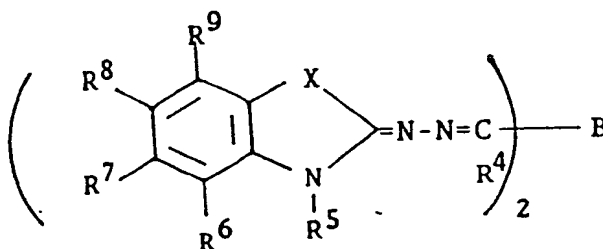
- geringere Schädigung bei Ermüdung zeigt. Eine weitere Aufgabe der Erfindung besteht in der Herstellung eines elektrophotographischen lichtempfindlichen Materials mit einer lichtempfindlichen Schicht, die eine Verbindung entsprechend den folgenden allgemeinen Formeln I, II oder III enthält:



I



II



III



worin

- 5 X ein Sauerstoffatom, ein Schwefelatom, ein Selenatom, eine gegebenenfalls substituierte Iminogruppe oder gegebenenfalls substituierte Methylengruppe bedeuten. Die Substituenten bestehen aus einer Alkylgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder einer Aralkylgruppe mit 7 bis 16 Kohlenstoffatomen,

$R^1$  eine Alkoxygruppe, eine Aralkyloxygruppe oder eine substituierte Aminogruppe entsprechend  $R^{10} \searrow$   
 $R^{11} \nearrow N$ ,

- 10 worin  $R^{10}$  und  $R^{11}$ , die gleich oder unterschiedlich sein können, eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe, eine gegebenenfalls substituierte Phenylgruppe oder eine zur Bildung eines heterocyclischen Ringes mit dem Gehalt des Stickstoffatoms fähige Gruppe, falls  $R^{10}$  und  $R^{11}$  sich  
 15 miteinander vereinigen, darstellt,

$R^2$  und  $R^3$  unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Alkylgruppe oder eine niedere Alkoxygruppe,

- 20  $R^4$  ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe oder eine gegebenenfalls substituierte Phenylgruppe,

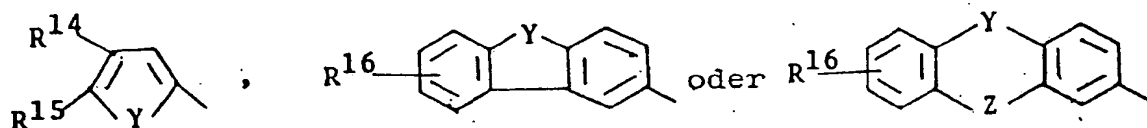
$R^5$  eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe,

- 25  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  und  $R^9$  unabhängig voneinander eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe, eine gegebenenfalls substituierte Phenylgruppe, eine gegebenenfalls substituierte Alkoxygruppe, eine gegebenenfalls substituierte Aralkyloxygruppe, ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder eine Aminogruppe entsprechend  $R^{12} \searrow$   
 $R^{13} \nearrow N-$ ,

- 30 worin  $R^{12}$  und  $R^{13}$  ein Wasserstoffatom oder die Gruppe entsprechend vorstehend  $R^{10}$  und  $R^{11}$  angeben, wobei die Reste  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  und  $R^9$  weiterhin miteinander unter Bildung eines kondensierten Kohlenstoffringes oder eines kondensierten heterocyclischen Ringes verbunden sein können,



A einen monocyclischen heterocyclischen 5-gliedrigen Ring, einen kondensierten heterocyclischen 5-gliedrigen Ring oder einen kondensierten heterocyclischen 6-gliedrigen Ring entsprechend den folgenden Formeln



- 5    worin Y und Z unabhängig voneinander ein Schwefelatom, ein Sauerstoffatom oder eine Gruppe entsprechend N-R<sup>17</sup>, worin R<sup>17</sup> eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist, R<sup>14</sup> und R<sup>15</sup> unabhängig ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe, eine Alkoxygruppe oder eine zur Bildung
- 10    eines Benzolringes oder Naphthalinringes durch Kombination miteinander fähige Gruppe und R<sup>16</sup> ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe, eine Alkoxygruppe, eine Aryloxygruppe, eine Acylgruppe, eine Alkoxycarbonylgruppe, eine Aryl-oxycarbonylgruppe, ein Halogenatom, eine Monoalkylamino-
- 15    gruppe, eine Dialkylaminogruppe, eine Amidgruppe oder eine Nitrogruppe darstellen, wobei diese Gruppen jeweils einen Substituenten besitzen können, der gleich wie der durch R<sup>10</sup> oder R<sup>11</sup> vorstehend angegebene ist, und
- 20    B eine Arylgruppe oder eine substituierte Arylgruppe bedeuten.

- 25    Im Rahmen der Beschreibung bevorzugter Ausführungsformen sind bevorzugte Beispiele für X in den allgemeinen Formeln I, II und III Sauerstoffatome, Schwefelatome, Selenatome, Alkyliminogruppen, Dimethylmethylengruppen u. dgl. Die Alkylgruppe der Alkyliminogruppe stellt eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen dar. Ein besonders bevorzugtes Beispiel für X ist ein Schwefelatom.



5 Als Alkoxygruppe oder Aralkyloxygruppe entsprechend  $R^1$  der allgemeinen Formel I seien Alkoxygruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen und Aralkyloxygruppen mit 7 bis 18 Kohlenstoffatomen aufgeführt. Bevorzugte Beispiele dieser Gruppen sind Methoxygruppen, Äthoxygruppen, Propoxygruppen, Butoxygruppen, Octyloxygruppen und Benzyloxygruppen.

Falls  $R^1$  die durch  $R^{10}$   $\begin{array}{c} \diagup \\ R^{11} \end{array}$  N- substituierte Aminogruppe ist, sind hinsichtlich  $R^{10}$  und  $R^{11}$  diese unsubstituierte Alkylgruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie Methylgruppen, Äthylgruppen, Propylgruppen, Butylgruppen u. dgl., und Alkylgruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen mit den folgenden Substituenten.

15 Als Substituenten für die substituierten Alkylgruppen entsprechend  $R^{10}$  und  $R^{11}$  seien aufgeführt Alkoxygruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Aryloxygruppen mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, Hydroxygruppen, Arylgruppen mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, Cyangruppen und Halogenatome. Bevorzugte Beispiele für substituierte Alkylgruppen entsprechend  $R^{10}$  und  $R^{11}$  sind beispielsweise a) Alkoxyalkylgruppen wie Methoxymethylgruppen, Methoxyäthylgruppen, Äthoxymethylgruppen, Äthoxypropylgruppen, Methoxybutylgruppen, Propoxymethylgruppen u. dgl., b) Aryloxyalkylgruppen wie Phenoxymethylgruppen, Phenoxyäthylgruppen, Naphthoxymethylgruppen, Phenoxypentylgruppen u. dgl., c) Hydroxyalkylgruppen wie Hydroxymethylgruppen, Hydroxyäthylgruppen, Hydroxypropylgruppen, Hydroxyoctylgruppen u. dgl., d) Aralkylgruppen wie Benzylgruppen, Phenäthylgruppen,  $\omega, \omega$ -Diphenylalkylgruppen u. dgl., e) Cyanalkylgruppen wie Cyanmethylgruppen, Cyanäthylgruppen, Cyanpropylgruppen, Cyanbutylgruppen, Cyanoctylgruppen u. dgl. und f) Halogenalkylgruppen wie Chlormethylgruppen, Bromäthylgruppen, Chloräthylgruppen, Brompentylgruppen, Chloroctylgruppen u. dgl.



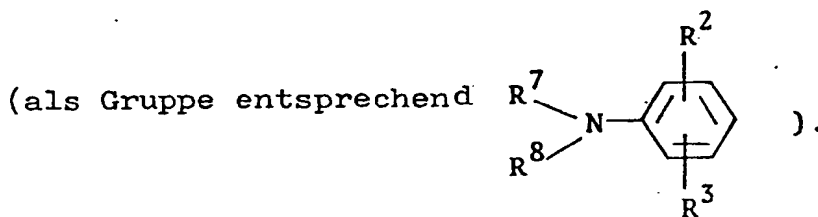
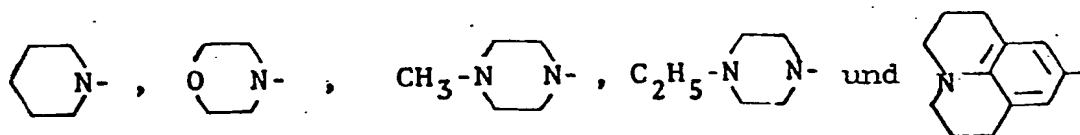
Auch die durch  $R^{10}$  und  $R^{11}$  angegebenen Phenylgruppen können Substituenten besitzen und bevorzugte Beispiele für Substituenten für die substituierten Phenylgruppen sind a) Alkylgruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, b) Alkoxygruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, c) Aryloxygruppen mit 6 bis 7 Kohlenstoffatomen, d) Acylgruppen mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, e) Alkoxycarbonylgruppen mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen, f) Halogenatome, g) Monoalkylaminogruppen mit Substituenten mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, h) Dialkylaminogruppen mit Substituenten von 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, i) Amidgruppen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen und j) Nitrogruppen.

Insbesondere sind a) bevorzugte Beispiele für Alkylgruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen als Substituenten der substituierten Phenylgruppen entsprechend  $R^{10}$  und  $R^{11}$  Methylgruppen, Äthylgruppen, geradkettige oder verzweigte Propylgruppen, Butylgruppen, Pentylgruppen und Hexylgruppen, b) bevorzugte Beispiele für Alkoxygruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen sind Methoxygruppen, Äthoxygruppen, Propoxygruppen und Butoxygruppen, c) bevorzugte Beispiele für Aryloxygruppen sind Phenoxygruppen, o-Tolyloxygruppen, m-Tolyloxygruppen und p-Tolyloxygruppen, d) bevorzugte Beispiele für Acylgruppen sind Acetylgruppen, Propionylgruppen, Benzoylgruppen, o-Toluoylgruppen, m-Toluoylgruppen und p-Toluoylgruppen, e) bevorzugte Beispiele für Alkoxycarbonylgruppen mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen sind Methoxycarbonylgruppen, Äthoxycarbonylgruppen, Propoxycarbonylgruppen und Butoxycarbonylgruppen, f) bevorzugte Beispiele für Halogenatome sind Chloratome, Bromatome und Fluoratome, g) bevorzugte Beispiele für Monoalkylaminogruppen, die mit einer Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert sind, sind Methylaminogruppen, Äthylaminogruppen und Butylaminogruppen, h) für die Praxis geeignete Beispiele für mit einer Alkylgruppe mit 1 bis 4



- Kohlenstoffatomen substituierte Dialkylaminogruppen sind Dimethylaminogruppen, Diäthylaminogruppen, Dipropylaminogruppen, Dibutylaminogruppen und N-Methyl-n-äthylaminogruppen, i) bevorzugte Beispiele für die Amidgruppe sind
- 5 Acetamidgruppen, Propionamidgruppen u. dgl. und j) ein weiterer für die Praxis bedeutsamer Substituent besteht aus der Nitrogruppe.

- 10 Als durch Kombination von  $R^{10}$  und  $R^{11}$  gebildete heterocyclische Ringe werden die durch die folgenden Strukturformeln angegebenen heterocyclischen Ringe bevorzugt



- Es wird bevorzugt, daß  $R^1$  eine substituierte Aminogruppe in dem Fall ist, wo  $R^{10}$  und  $R^{11}$  eine Methylgruppe, Äthylgruppe, Benzylgruppe, Phenylgruppe oder Tolygruppe sind. Besonders bevorzugte Beispiele für substituierte
- 15 Aminogruppen entsprechend  $R^1$  sind die Dimethylaminogruppe, die Diäthylaminogruppe, die Dibenzylaminogruppe, die Diphenylaminogruppe, die N-Äthyl-N-phenylaminogruppe u. dgl. Bevorzugte Beispiele für  $R^2$  und  $R^3$  sind Wasserstoffatome, Halogenatome wie Chloratome, Bromatome, Fluoratome u. dgl.,
- 20 Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen wie Methylgruppen, Äthylgruppen, Propylgruppen, Butylgruppen u. dgl. und Alkoxygruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen wie



Methoxygruppen, Äthoxygruppen, Propoxygruppen, Butoxygruppen u. dgl. Bevorzugte Beispiele für diese Gruppen sind Wasserstoffatome, Methylgruppen, Methoxygruppen u. dgl.

- 5 Für die Praxis bedeutsame Beispiele für  $R^4$  sind Wasserstoffatome, Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen wie Methylgruppen, Äthylgruppen, Propylgruppen, Butylgruppen u. dgl. oder Phenylgruppen mit oder ohne Substituenten. Die substituierte Phenylgruppe stellt eine Phenylgruppe mit den vorstehend abgehandelten Substituenten  $R^{10}$  oder  $R^{11}$  dar. Bevorzugte Beispiele für  $R^4$  sind Wasserstoffatome, Methylgruppen, Äthylgruppen, Phenylgruppen und p-(Dimethylamino)phenylgruppen.
- 10

- 15 Die gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe entsprechend  $R^5$  ist die gleiche gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe, wie sie vorstehend durch  $R^{10}$  oder  $R^{11}$  angegeben wurde.

- 20  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  und  $R^9$  sind gegebenenfalls substituierte Alkylgruppen oder gegebenenfalls substituierte Phenylgruppen, die die gleichen sein können, wie sie vorstehend für  $R^{10}$  oder  $R^{11}$  angegeben sind. Weitere Beispiele derartiger Gruppen sind ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom wie Chloratom, Bromatom, Fluoratom u. dgl., eine Alkoxygruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen wie eine Methoxygruppe, 25 Äthoxygruppe, Propoxygruppe, Butoxygruppe, Octylgruppe, Benzyloxygruppe u. dgl., eine Aralkyloxygruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen wie eine Benzyloxygruppe, Phenäthoxygruppe u. dgl. und die Aminogruppe entsprechend  $R^{12}$   $\begin{matrix} \nearrow \\ \searrow \end{matrix}$  N- ,  
  $R^{13}$

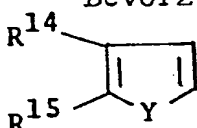
- 30 worin  $R^{12}$  und  $R^{13}$  ein Wasserstoffatom oder die gleiche Gruppe wie die gegebenenfalls substituierten Alkyl- oder Phenyl-



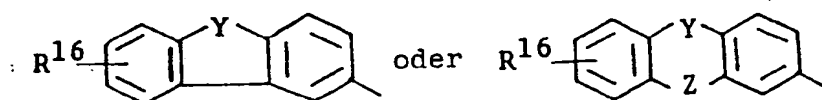
gruppen entsprechend  $R^{10}$  und  $R^{11}$  bedeuten.

- 5  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  und  $R^9$  können gleich oder unterschiedlich sein und sie können einen kondensierten Kohlenstoffring wie einen Naphthalinring oder einen kondensierten heterocyclischen Ring wie einen Chinolinring, N-Äthylcarbazolring, Benzofuranring durch Kombination miteinander bilden. Für die durch  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  und  $R^9$  gezeigten Gruppen wird ein Wasserstoffatom besonders bevorzugt.

Bevorzugte Beispiele für  $R^{14}$  und  $R^{15}$  des Restes

- 10  sind Wasserstoffatome, Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen wie Methylgruppen, Äthylgruppen, Propylgruppen, Butylgruppen u. dgl., Alkoxygruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen wie Methoxygruppen, Äthoxygruppen, Propoxygruppen, Butoxygruppen u. dgl. und zur Bildung eines Benzolringes oder Naphthalinringes durch Kombination von  $R^{14}$  und  $R^{15}$  fähige Gruppen.
- 15

Bevorzugte Beispiele für  $R^{16}$  in den kondensierten heterocyclischen Ringen



- 20 sind Wasserstoffatome, gegebenenfalls substituierte Alkylgruppen wie die Alkylgruppen mit oder ohne Substituenten entsprechend  $R^{10}$  und  $R^{11}$  vorstehend, Alkoxygruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Aryloxygruppen mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, Acylgruppen mit 2 bis 11 Kohlenstoffatomen, Alkoxycarbonylgruppen mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen, Aryloxycarbonylgruppen mit 7 bis 11 Kohlenstoffatomen, Monoalkylaminogruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Dialkylaminogruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Amid-
- 25



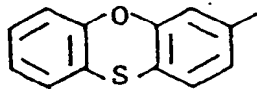
gruppen mit 2 bis 9 Kohlenstoffatomen und die Nitrogruppe, wobei diese Gruppen Substituenten tragen können.

Insbesondere sind bevorzugte Beispiele der Alkoxygruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen entsprechend vorstehend R<sup>16</sup> Methoxygruppen, Äthoxygruppen, Propoxygruppen, Butoxygruppen u. dgl.; bevorzugte Beispiele für die Aryloxygruppen sind Phenoxygruppen, o-Tolyloxygruppen, m-Tolyloxygruppen und p-Tolyloxygruppen; bevorzugte Beispiele für die Acylgruppe sind Acetylgruppen, Propionylgruppen, Benzoylgruppen, eine o-Toluoylgruppe, eine m-Toluoylgruppe oder p-Toluoylgruppe; bevorzugte Beispiele für die Alkoxy-carbonylgruppe mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen sind die Methoxycarbonylgruppe, die Äthoxycarbonylgruppe, die Propoxycarbonylgruppe und die Butoxycarbonylgruppe; bevorzugte Beispiele für die Aryloxycarbonylgruppe mit 7 bis 11 Kohlenstoffatomen sind die Phenoxycarbonylgruppe, die o-Tolyloxycarbonylgruppe, die m-Tolyloxycarbonylgruppe und die p-Tolyloxycarbonylgruppe; bevorzugte Beispiele für Halogenatome sind Chloratome, Bromatome und Fluoratomme, bevorzugte Beispiele für die mit einer Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituierte Monoalkylaminogruppe sind die Methylaminogruppe, die Äthylaminogruppe und die Butylaminogruppe; bevorzugte Beispiele für die mit Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituierte Dialkylaminogruppe sind die Dimethylaminogruppe, die Diäthylaminogruppe, die Dipropylaminogruppe, die Dibutylaminogruppe und die N-Methyl-N-äthylaminogruppe; bevorzugte Beispiele für die Amidgruppe sind die Acetamidgruppe und die Propionamidgruppe und einen weiteren Substituenten stellt die Nitrogruppe dar.

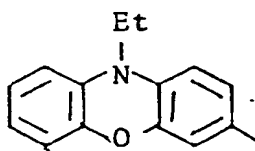
Bevorzugte Beispiele für heterocyclische 5-gliedrige Ringe entsprechend A sind 2-Furylgruppen, 2-Thienylgruppen, 1-Methyl-2-pyrrolylgruppen und 5-Methyl-2-thienyl-



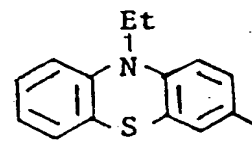
- gruppen; für die Praxis bevorzugte Beispiele eines kondensierten heterocyclischen 5-gliedrigen Ringes entsprechend A sind die 2-Benzo[b]thienylgruppe, die 2-Naphtho[2,3-b]thienylgruppe, die 9-Äthylcarbazol-2-ylgruppe, die Dibenzothiophen-2-ylgruppe und bevorzugte Beispiele für kondensierte heterocyclische 6-gliedrige Ringe entsprechend A sind die 2-Phenoxathiinylgruppe, die 10-Phenoxazin-3-ylgruppe und die 10-Äthylphenothiazin-3-ylgruppe entsprechend den folgenden Formeln



10 2-Phenoxathiinylgruppe



10-Äthylphenoxazin-3-ylgruppe



10-Äthylphenothiazin-3-ylgruppe

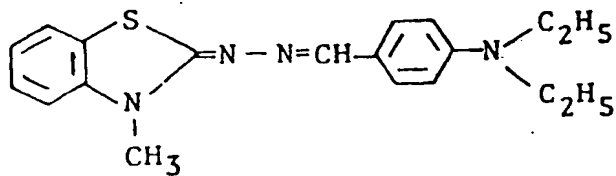
- Unter diesen Gruppen sind bevorzugte Beispiele die 5-Methyl-2-thienylgruppe, die 2-Benzo[b]thienylgruppe, die 9-Äthylcarbazol-2-ylgruppe, die Dibenzothiophen-2-ylgruppe und die 10-Äthylphenothiazin-3-ylgruppe.

- Bevorzugte Beispiele für B sind Phenylgruppen und Naphthylgruppen. Falls diese Gruppen einen Substituenten tragen, ist der Substituent gleich wie die durch  $R^2$  oder  $R^3$  angegebene Gruppe.

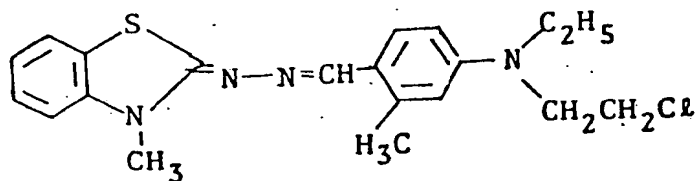
Bevorzugte Beispiele für Hydrazonverbindungen entsprechend den allgemeinen Formeln I, II oder III sind nachfolgend angegeben.



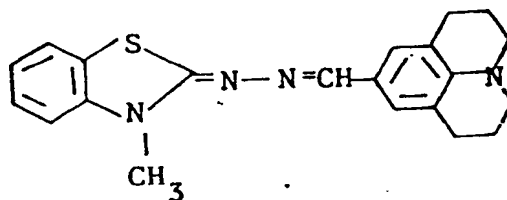
(1)



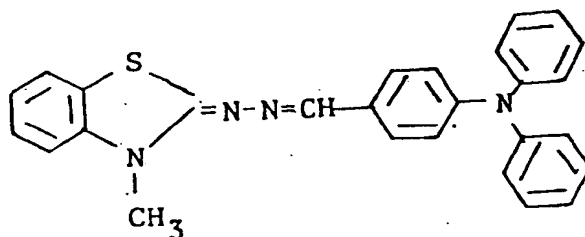
(2)



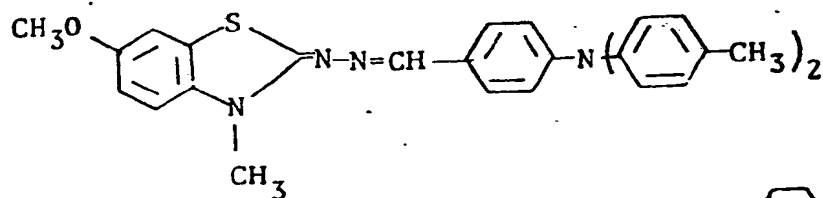
(3)



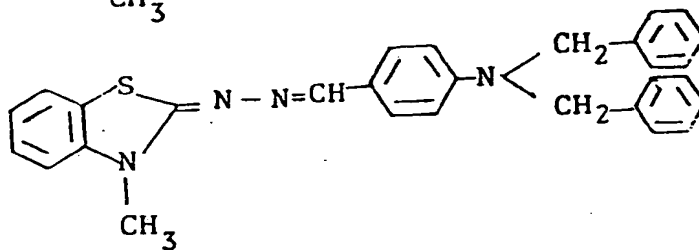
(4)



(5)

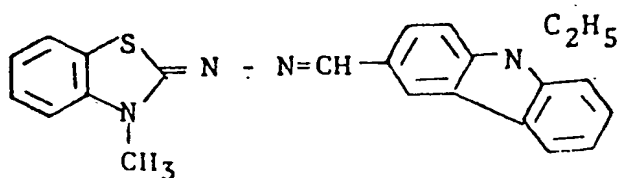


(6)

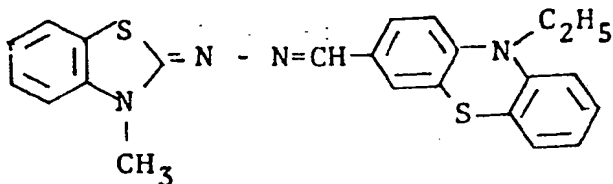




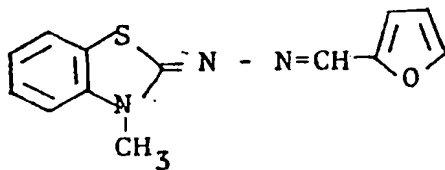
(7)



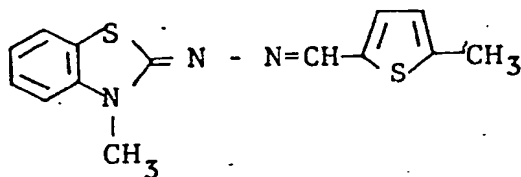
(8)



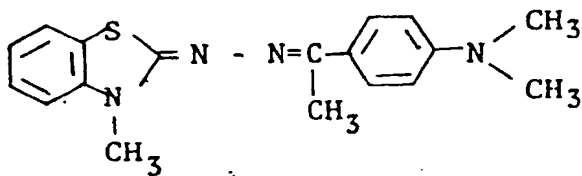
(9)



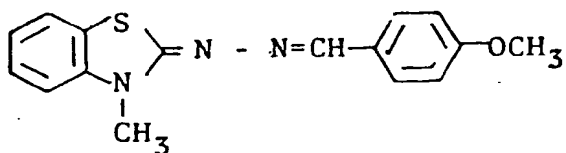
(10)



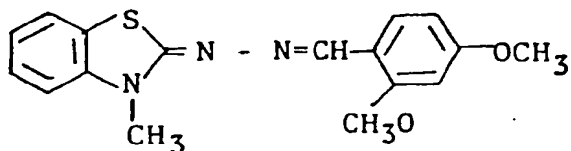
(11)



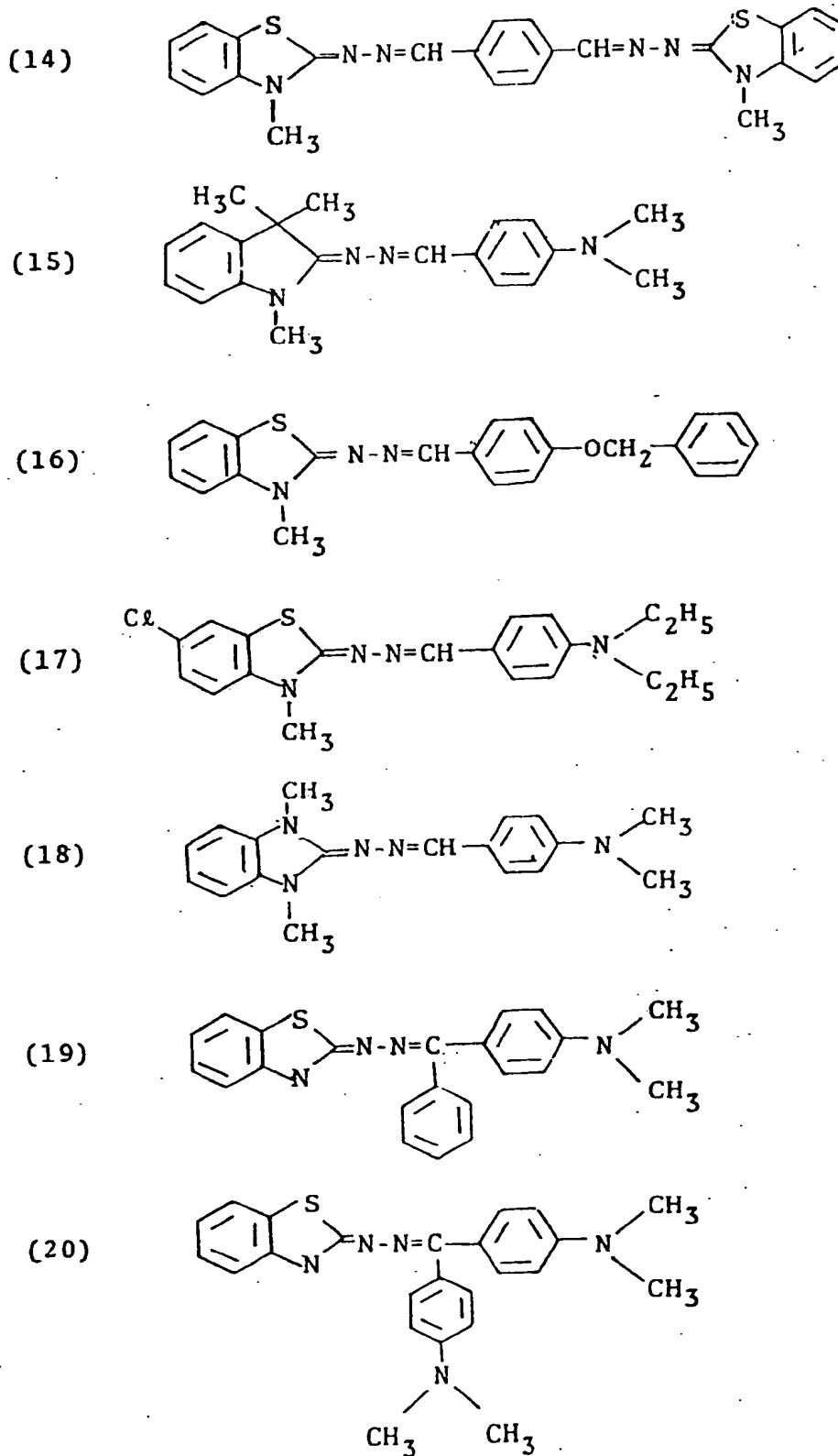
(12)



(13)









Die Hydrazonverbindungen entsprechend den allgemeinen Formeln I, II oder III können leicht nach bekannten Verfahren hergestellt werden. Sie können durch eine Dehydratisierungskondensation von Aldehyden oder Ketonen  
5 entsprechend den heterocyclischen Hydrazonen in einem Lösungsmittel gegebenenfalls unter Zusatz einer geringen Menge einer Säure (Essigsäure oder eine anorganische Säure) als Kondensationsmittel hergestellt werden. Als  
10 bei der Umsetzung verwendbare Lösungsmittel seien Alkohole wie Methanol, Äthanol u. dgl., aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Xylol u. dgl., Dioxan, Tetrahydrofuran, N,N-Dimethylformamid u. dgl. aufgeführt. Diese können allein oder als Gemische von mehreren verwendet werden. Die Verfahren zur Herstellung der Hydrazonverbindungen  
15 entsprechend den allgemeinen Formeln I, II oder III sind in der US-PS 3 765 884 und den japanischen Patentanmeldungen 85495/80 und 180148/80 aufgeführt.

Bei Anwendung der durch die allgemeinen Formeln I, II oder III aufgeführten Verbindungen als Ladungstransportmaterial wird es möglich, die Eigenschaften des Filmes hinsichtlich Dauerhaftigkeit, Ladungseigenschaften und Restpotentialseigenschaften der elektrophotographischen lichtempfindlichen Schicht, die das Ladungstransportmaterial enthält, zu verbessern. Da weiterhin die  
20 Verbindungen der allgemeinen Formeln I, II oder III ausgezeichnete Verträglichkeiten mit verschiedenen hochmolekularen Bindern besitzen, wird die elektrophotographische lichtempfindliche Schicht nicht trüb oder opak, selbst wenn eine große Menge des Ladungsübertragungsmaterials  
25 zusammen mit dem hochmolekularen Binder in der lichtempfindlichen Schicht verwendet wird. Somit kann der Auswahlbereich und die Menge des hochmolekularen Binders für das Ladungstransportmaterial erweitert werden, so  
30 daß ein elektrophotographisches lichtempfindliches Mate-



rial mit bevorzugten Ladungstransporteigenschaften hergestellt werden kann. Ferner kann der hergestellte Film für sämtliche speziellen Zwecke und Gebrauchsanwendungen angewandt werden.

- 5 Die Verbindungen entsprechend den allgemeinen Formeln I, II oder III sind insofern vorteilhaft, als die Verbindungen wirksame elektrophotographische lichtempfindliche Materialien in Kombination mit beliebigen Ladungserzeugungsmaterialien liefern können.
- 10 Beispiele für die im Rahmen der Erfindung verwendeten Ladungserzeugungsmaterialien sind die folgenden:
- (1) Selen und Selenlegierungen.
  - (2) Anorganische Photoleiter wie CdS, CdSe, CdSSe, ZnO und ZnS.
  - 15 (3) Phthalocyaninpigmente wie Metall-Phthalocyanine und Nicht-Metall-Phthalocyanine.
  - (4) Azofarbstoffe wie Monoazofarbstoffe und Disazofarbstoffe.
  - (5) Pigmente der Perylenreihe wie Perylensäureanhydrid und Perylensäureimid.
  - 20 (6) Indigoidfarbstoffe.
  - (7) Chinacridonpigmente.
  - (8) Polycyclische Chinone wie Anthrachinon, Pyrenchinon, Anthanthrone und Flavanthrone.
  - 25 (9) Bisbenzimidazolpigmente.
  - (10) Cyaninfarbstoffe.
  - (11) Squarinverbindungen.
  - (12) Indanthronpigmente.
  - (13) Xanthenfarbstoffe.
  - 30 (14) Ladungsübertragungskomplexe, die aus einem Elektronen liefernden Material wie Poly-N-vinylcarbazol und Elektronenakzeptoren wie Trinitrofluorenon aufgebaut sind.



(15) Eutektische Komplexe, die aus Pyryliumsalzfärbstoffen und Polycarbonatharzen aufgebaut sind.

(16) Amorphes Silicium u. dgl.

5 Der zusammen mit den Verbindungen der allgemeinen Formeln I, II oder III gemäß der Erfindung verwendete hochmolekulare Binder ist ein filmbildendes Polymeres oder Copolymeres von hohem Molekulargewicht mit hydrophoben Eigenschaften, einer hohen Durchlässigkeit und guten elektrischen Isoliereigenschaften. Bevorzugte Beispiele derartiger Polymerer oder Copolymerer sind die  
10 folgenden:

- (1) Polystyrolharze
- (2) Polyvinylchloridharze
- (3) Polyvinylidenchloridharze
- 15 (4) Polyvinylacetatharze
- (5) Acrylharze
- (6) Methacrylharze
- (7) Styrol-Butadiencopolymere
- (8) Vinylidenchlorid-Acrylnitrilcopolymere
- 20 (9) Vinylchlorid-Vinylacetatcopolymere
- (10) Siliconharze
- (11) Polyesterharze
- (12) Polycarbonatharze
- (13) Styrol-Alkydharze
- 25 (14) Silicon-Alkydharze
- (15) Phenol-Formaldehydharze

Diese hochmolekularen Binder können einzeln oder als Gemisch verwendet werden, wenn auch die erfindungsgemäß einzusetzenden Binder nicht auf derartige Materialien be-  
30 schränkt sind.

Das elektrophotographische lichtempfindliche Material wird gemäß der Erfindung durch einheitliche Dispergierung



oder Auflösung des vorstehend abgehandelten Ladungs-  
transportmaterials in einem hochmolekularen Binder zu-  
sammen mit einem Ladungserzeugungsmaterial und Ausbil-  
dung einer Schicht der Dispersion oder Lösung auf einem  
5 leitenden Träger hergestellt. Falls jedoch ein organi-  
scher Farbstoff als Ladungserzeugungsmaterial verwendet  
wird, wird es bevorzugt, den organischen Farbstoff im  
aggregierten Zustand zu verwenden und den aggregierten  
Farbstoff mit dem Ladungstransportmaterial im homogenen  
10 Zustand zu vermischen, da ein unter Anwendung derartiger  
Materialien hergestelltes lichtempfindliches Material  
hochempfindlich ist und eine ausgezeichnete Dauerhaftig-  
keit besitzt. Ferner wird im Rahmen der Erfindung ein  
lichtempfindliches Material mit den ausgezeichnetsten  
15 elektrophotographischen Eigenschaften erhalten, wenn eine  
Zweischichtstruktur verwendet wird. Die Struktur wird aus-  
gebildet, indem eine Ladungserzeugungsschicht, welche aus  
einem Ladungserzeugungsmaterial als Hauptkomponente auf-  
gebaut ist, auf einem leitenden Träger gegebenenfalls über  
20 eine Zwischenschicht ausgebildet wird und eine Ladungs-  
transportschicht, die aus dem Ladungstransportmaterial als  
Hauptkomponente aufgebaut ist, anstoßend an die Ladungs-  
erzeugungsschicht ausgebildet wird. Das lichtempfindliche  
Material wird erhalten, indem eine Ladungstransportschicht,  
25 die darin dispergiert Feinteilchen eines Ladungserzeugungs-  
materials enthält, auf einem leitenden Träger ausgebildet  
wird. Erforderlichenfalls kann wirksam im Rahmen der Erfin-  
dung eine Zwischenschicht eingesetzt werden.

Auch wenn die Zweischichtstruktur angewandt wird, be-  
30 stimmt sich die Wahl der oberen Schicht aus der Ladungs-  
erzeugungsschicht und der Ladungstransportschicht durch  
die Wahl der Polarität der auf der Oberfläche des licht-  
empfindlichen Materials auszubildenden Ladung. D.h., wenn  
die elektrophotographische lichtempfindliche Schicht nega-



tiv zu laden ist, ist es vorteilhaft, um die gewünschten Eigenschaften zu erhalten, die Ladungstransportschicht als obere Schicht auszuwählen.

5        Gemäß der Erfindung ist es vorteilhaft, die Ladungstransportschicht als obere Schicht auszubilden, da die Verbindungen der allgemeinen Formeln I, II oder III vorherrschend für die positive Ladungsübertragung dienen.

10        Wenn eine aus einer getrennten Ladungserzeugungsschicht und Ladungstransportschicht aufgebaute Zweischichtstruktur für das elektrophotographische lichtempfindliche Material gemäß der Erfindung eingesetzt wird, kann die Ladungserzeugungsschicht auf dem leitenden Träger direkt oder nach der darauf erfolgenden Ausbildung einer Zwischenschicht wie einer Haftungsschicht oder einer Sperrschicht  
15        mittels

- (1) Vakuumabscheidung,
- (2) Aufziehen einer Lösung des in einem geeigneten Lösungsmittel gelösten Ladungserzeugungsmaterials oder
- (3) Aufziehen einer Dispersion, die durch feine  
20        Dispergierung des Ladungserzeugungsmaterials in einem Dispersionsmedium unter Anwendung einer Kugelmühle, eines Homogenisators u. dgl. gegebenenfalls zusammen mit dem hochmolekularen Binder erhalten wurde, aufgebracht werden. In diesem Fall kann der für die Schicht eingesetzte hoch-  
25        molekulare Binder das gleiche Material sein, wie der für die Transportschicht eingesetzte Binder.

30        Die Stärke der das lichtempfindliche Material gemäß der Erfindung bildenden Ladungserzeugungsschicht kann beliebig sein, beträgt jedoch vorzugsweise 0,05 bis 5  $\mu\text{m}$ , stärker bevorzugt 0,1 bis 3  $\mu\text{m}$ .



Die Verbindungen gemäß der Erfindung entsprechend den allgemeinen Formeln I, II oder III werden zusammen mit einem hochmolekularen Binder verwendet. Es wird bevorzugt, daß der Anteil des hochmolekularen Binders

5 0,8 bis 4 Gewichtsteile auf 1 Gewichtsteil der Verbindung gemäß der Erfindung beträgt. Wenn das Ladungserzeugungsmaterial und das Ladungstransportmaterial in der gleichen Schicht vorliegen, wird es bevorzugt, 0,8 bis 4 Gewichtsteile des hochmolekularen Binders und 0,1 bis 2 Gewichtsteile des Ladungserzeugungsmaterials auf einen Gewichtsteil der Verbindung (Ladungstransportmaterial) gemäß der

10 Erfindung einzusetzen.

Auch im Fall der Anwendung der Ladungserzeugungsschicht, die aus einer Dispersion eines Ladungserzeugungsmaterials in einem hochmolekularen Binder aufgebaut ist,

15 wird es bevorzugt, den hochmolekularen Binder in einem Bereich von weniger als 10 Gewichtsteilen auf einen Gewichtsteil des Ladungserzeugungsmaterials einzusetzen.

Beispiele für den für die lichtempfindlichen Materialien gemäß der Erfindung eingesetzten leitenden Träger umfassen Papiere oder Kunststoffmaterialträger, die einer Leitfähigkeitsbehandlung durch Aufbringung einer leitenden Verbindung oder einer metallischen Dünnschicht auf die

20 Oberfläche unterworfen wurden, Metallbleche, welche gegebenenfalls eine Schicht aus Palladium, Aluminium u. dgl. auf der Oberfläche derselben durch Vakuumabscheidung oder

25 -aufziehen besitzen, sowie Aluminiumbleche.

Gemäß der Erfindung kann eine Zwischenschicht zwischen dem Träger und der Ladungserzeugungsschicht oder

30 der Ladungstransportschicht ausgebildet werden oder zwischen der lichtempfindlichen Schicht, die das Ladungserzeugungsmaterial und das Ladungstransportmaterial enthält.



Zur Ausbildung dieser Zwischenschichten verwendbare Materialien umfassen hochmolekulare Binder sowie organische Verbindungen von hohem Molekulargewicht wie Casein, Gelatine, Stärke, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, Äthylcellulose, Carboxymethylcellulose u. dgl. sowie Metalloxide wie Aluminiumoxid.

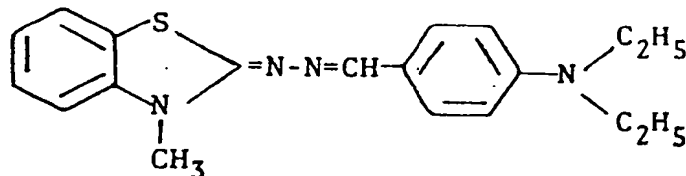
Die Erfindung wird nachfolgend anhand der folgenden Beispiele erläutert, ohne daß die Erfindung hierauf begrenzt ist. In den Beispielen sind sämtliche Teile auf das Gewicht bezogen, falls nichts anderes angegeben ist.

#### Herstellungsbeispiele 1 bis 7

#### Herstellung der Verbindung (1) gemäß der Erfindung

In einem Gemisch aus 500 ml Äthanol und 100 ml Essigsäure wurden 30 g 3-Methyl-2-benzothiazolinonhydrazon und 30 g p-(Diäthylamino)benzaldehyd gelöst. Die dabei erhaltene Lösung wurde 2 Stunden am Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlung des Reaktionsgemisches wurde der gebildete gelbe Niederschlag abfiltriert, getrocknet und dann aus Äthanol umkristallisiert, wobei 43 g der Verbindung (1), nämlich N-[p-(Diäthylamino)-benzyliden]-N'-(3-methyl-2-benzothiazoliden)hydrazin erhalten wurden.

#### Verbindung (1)



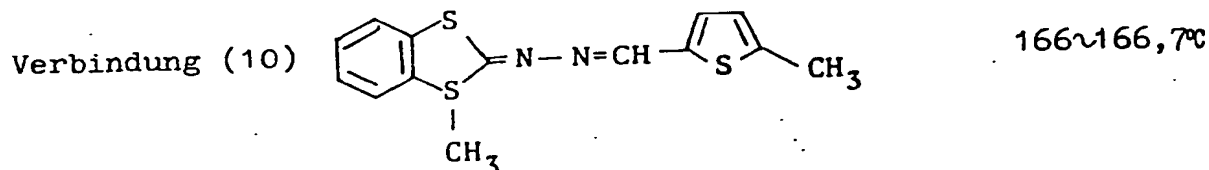
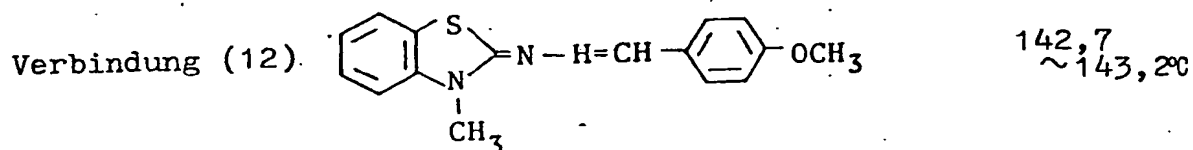
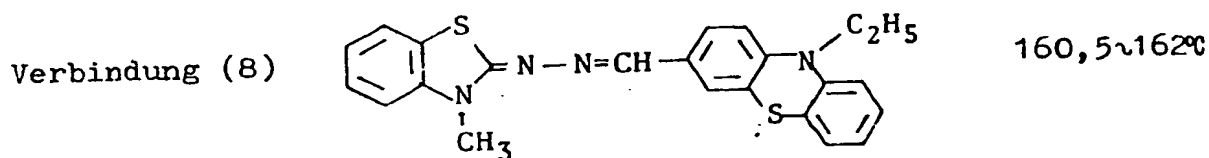
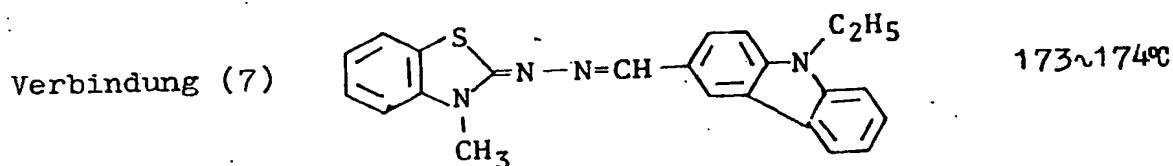
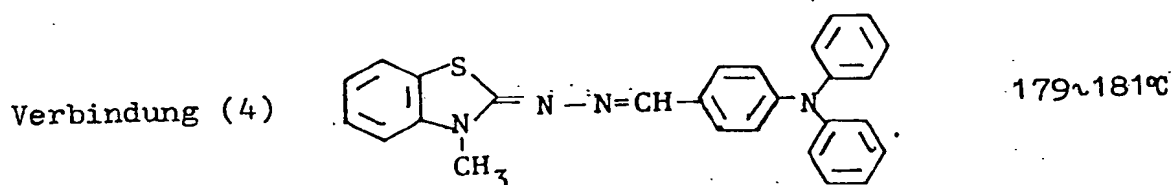
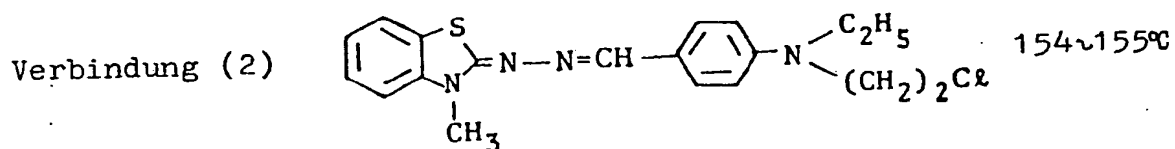
Schmelzpunkt: 139,5 bis 140,3°C

Ausbeute: 77 %



Die anderen Verbindungen gemäß der Erfindung können in der vorstehend beschriebenen Weise unter Anwendung der entsprechenden Hydrazine und Aldehyde oder Ketone ebenfalls hergestellt werden.

5 Beispiele für Verbindungen und deren Schmelzpunkte sind nachfolgend angegeben.





Beispiel 1

Auf der Oberfläche eines gekörnten Aluminiumbleches mit einer Stärke von 0,3 mm wurde eine Selenschicht mit einer Dicke von 0,4  $\mu$ m durch Vakuumabscheidung zur Ausbildung der Ladungserzeugungsschicht ausgebildet. Dann wurde eine durch Auflösung von 4,6 Teilen der Verbindung (1) und 5,4 Teilen des Polycarbonates aus Bisphenol A in 78 Teilen 1,2-Dichlormethan hergestellte Lösung auf die Schicht unter Anwendung eines drahtumwickelten Stabes aufgezogen und anschließend getrocknet, so daß eine Ladungstransportschicht mit einer Dicke von 8  $\mu$ m gebildet wurde. In dieser Weise wurde ein elektrophotographisches lichtempfindliches Material mit einer elektrophotographischen lichtempfindlichen Schicht von Doppelschichtstruktur hergestellt.

Wenn eine elektrostatische Kopierpapiertestmaschine (Typ SP-428 der Kawaguchi Denki K.K.) verwendet wurde, wurde das lichtempfindliche Material negativ durch Koronaentladung von -5 kV geladen. Nach der Bestrahlung der Oberfläche mit einer Wolframlampe mit einer Farbtemperatur von 3000°K, so daß die Oberflächenbeleuchtung 4,5 Lux betrug, wurde der Halbwertbelichtungsbetrag  $E_{50}$  (Lux·sec.) bestimmt, indem die erforderliche Zeit zum Abfall des Anfangsoberflächenpotentials auf die Hälfte gemessen wurde. Die Belichtung betrug 10 Lux sec. Die zwei Stufen von Ladung und Belichtung wurden 3000mal wiederholt, jedoch änderte sich der  $E_{50}$ -Wert kaum.

Beispiele 2 bis 12

Nach dem gleichen Verfahren wie in Beispiel 1, wobei jedoch die Verbindungen (2), (3), (4), (6), (7), (8), (9), (10), (11), (12) und (13) anstelle der Verbindung (1) von



Beispiel 1 verwendet wurden, wurden lichtempfindliche Materialien von Doppelschichtstruktur hergestellt. Mit diesen Proben wurden die Halbwertbelichtungsbeträge bei negativer Ladung gemessen. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

	Beispiel	Verbindung	E <sub>50</sub> (Lux.sec.)
	2	(2)	9
	3	(3)	13
	4	(4)	11
10	5	(6)	10
	6	(7)	12
	7	(8)	25
	8	(9)	52
	9	(10)	15
15	10	(11)	19
	11	(12)	13
	12	(13)	9

### Beispiel 13

Zu 660 Teilen Dichlormethan wurden 5 Teile Kupferphthalocyanin- $\beta$ -typ zugesetzt. Nach der Dispersion des Zusatzes durch Ultraschallbehandlung wurden 40 Teile des Polycarbonates von Bisphenol A und 40 Teile der Verbindung (1) in der Dispersion gelöst, so daß die Überzugsmasse erhalten wurde.

Die Überzugsmasse wurde auf einen leitenden transparenten Träger (Polyäthylenterephthalat-Film von 100  $\mu\text{m}$  Dicke mit einer darauf ausgebildeten dampfabgeschiedenen Schicht aus Indiumoxid mit einem elektrischen Oberflächenwiderstand von  $10^3 \Omega$ ) unter Anwendung eines drahtumwickel-



ten Stabes aufgezogen und getrocknet, so daß ein elektrophotographisches lichtempfindliches Material mit einer elektrophotographischen lichtempfindlichen Schicht mit einer Dicke von 9,5 µm erhalten wurde.

- 5            Wenn das lichtempfindliche Material durch Koronaentladung von +5 kV positiv geladen wurde und dann der Halbwertabfallbetrag wie in Beispiel 1 gemessen wurde, betrug der  $E_{50}$ -Wert 18 Lux·sec.

#### Beispiel 14

- 10            Zu 260 Teilen Dichlormethan wurden 2 Teile Chlordiana-  
blau mit der nachfolgend angegebenen Strukturformel und  
2 Teile des Polycarbonates von Bisphenol A zugesetzt. Das  
Gemisch wurde in einer Kugelmühle pulverisiert und ge-  
mischt, so daß eine Überzugsmasse erhalten wurde, und die-  
15            se Überzugsmasse wurde auf einen leitenden transparenten  
Träger (Polyäthylenterephthalat-Film von 100 µm mit einer  
auf der Oberfläche desselben ausgebildeten dampfabgeschie-  
denen Schicht aus Indiumoxid mit einem Oberflächenwider-  
stand von  $10^3 \Omega$  ) unter Anwendung eines drahtumwickelten  
20            Stabes aufgezogen und getrocknet, so daß eine Ladungser-  
zeugungsschicht mit einer Dicke von 1 µm gebildet wurde.

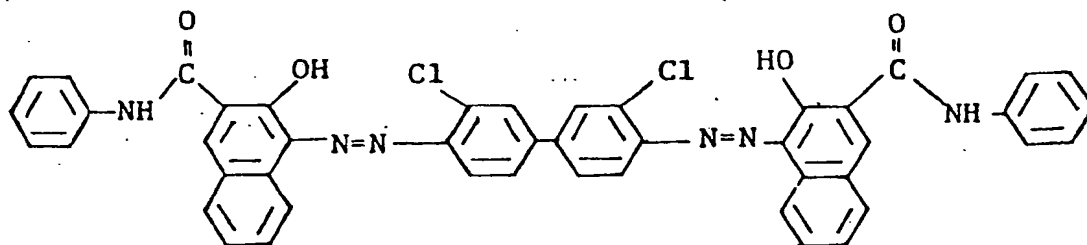
- Dann wurde eine durch Auflösung von 2 Teilen der  
Verbindung (2) und 4 Teilen des Polycarbonates von Bis-  
phenol A in 60 Teilen Dichlormethan hergestellte Lösung  
25            auf die Ladungserzeugungsschicht aufgezogen und getrock-  
net, so daß eine Ladungstrportschicht mit einer Dicke  
von etwa 8 µm erhalten wurde.

Wenn auf das in dieser Weise hergestellte elektro-  
photographische lichtempfindliche Material mit der licht-



empfindlichen Doppelschichtstruktur der Halbwertabfallbelichtungsbetrag bei negativer Ladung in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 gemessen wurde, betrug der  $E_{50}$ -Wert 12 Lux·sec.

5 Struktur von Chlordianablauf:



Beispiele 15 bis 17

Entsprechend dem gleichen Verfahren wie in Beispiel 14, wobei jedoch die Verbindungen (2), (4) und (7) anstelle der Verbindung (1) verwendet wurden, wurden lichtempfindliche Materialien von Doppelschichtstruktur hergestellt. Mit diesen Proben wurden die Halbwertbelichtungsbeträge bei negativer Ladung wie in Beispiel 1 gemessen. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle enthalten.

	Beispiel	Verbindung	$E_{50}$ Lux·sec.
15	15	(2)	18
	16	(4)	14
	17	(7)	17

Die Erfindung wurde vorstehend anhand bevorzugter Ausführungsformen beschrieben, ohne daß die Erfindung hierauf begrenzt ist.